

6



JP60000458

Biblio

esp@cenet

**CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY**

Patent Number: JP60000458  
Publication date: 1985-01-05  
Inventor(s): KATAYAMA MITSUHIRO; others: 04  
Applicant(s): KANTOU DENKA KOGYO KK  
Requested Patent: ☐ JP60000458  
Application Number: JP19830103379 19830609  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/10  
EC Classification:  
Equivalents: JP1624903C, JP2051505B

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a carrier which charges electrostatically always surely a toner, obviates sticking of the toner to the carrier and has excellent durability by combining the carrier formed by using spherical magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as a core and coating the surface thereof with a resin with the toner.

**CONSTITUTION:** A slurry prepd. by dispersing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fined to about 0.6 $\mu$ m average grain size in an aq. soln. contg. PVA is made into spherical particles of 20-100 $\mu$ m by a spray drying method, etc. The particles are calcined at  $\geq 1,000$  deg.C in an  $\text{N}_2$  atmosphere and cooled, then an acrylic resin soln. is spray-coated thereon to manufacture a resin-coated carrier. The carrier is mixed with a toner for magnetic brush development to prepare a developer. The carrier has the specific gravity smaller than the specific gravity of an iron powder carrier, is spherical to permit easy agitation and mixing, contributes to the sure electrostatic charging of the toner and yields always a good image without sticking of the toner to the carrier particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

6

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭60—458

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 G 9/10

識別記号

庁内整理番号  
7265—2H

④ 公開 昭和60年(1985)1月5日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

④ 電子写真用キャリアー

① 特 願 昭58—103379

② 出 願 昭58(1983)6月9日

⑦ 発 明 者 片山光弘

渋川市金井425番地関東電化工  
業株式会社研究開発センター内

⑦ 発 明 者 山口治

渋川市金井425番地関東電化工  
業株式会社研究開発センター内

⑦ 発 明 者 原研吉

渋川市金井425番地関東電化工

⑦ 発 明 者 横江重夫

業株式会社研究開発センター内  
横江重夫

渋川市金井425番地関東電化工  
業株式会社研究開発センター内

⑦ 発 明 者 岡和吉

渋川市金井425番地関東電化工  
業株式会社研究開発センター内

① 出 願 人 関東電化工業株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目2  
番1号

④ 代 理 人 弁理士 羽鳥修

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用キャリアー

2. 特許請求の範囲

(1) コア材が球形マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子からなり該球形マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が樹脂被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリアー。

(2) 球形マグネタイト粒子が直径20～100μmのものである特許請求の範囲第(1)項記載の電子写真用キャリアー。

(3) 球形マグネタイト粒子が微細マグネタイトを造粒し、しかる後100℃以上で焼成して造られたものである特許請求の範囲第(1)項記載の電子写真用キャリアー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、乾式複写機用現像剤、即ちトナーとキャリアーとからなる2成分乾式現像剤におけるキャリアーに関するものである。

乾式複写、即ち電子写真法において、感光体上

に形成された静電荷像を磁気ブラシ法により現像する際に使用される乾式現像剤はトナーとキャリアーの2成分系のものが用いられる。この現像剤は、通常、微細粒子から成るトナーと比較的大きな粒子から成るキャリアーとの混合物であり、キャリアーとしては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性材料あるいはそれらの表面を樹脂でコーティングしたもので粒径30～250μmのものが使用される。トナーとしては天然あるいは合成の樹脂にカーボンブラック等の顔料あるいはニグロシン染料などの染料と必要に応じて電荷制御剤、離形剤等を分散含有せしめた粒子径5～20μmのものが一般に使用される。

現像中のキャリアーの役割はトナーが感光体上に形成された静電荷像に優先的且つ選択的に引きつけられるように、トナーに正確な摩擦帯電特性及び適当な電荷を付与せしめ、画像部に付着したトナーを再度静電的に吸引して除去し鮮明な画像を形成せしめることにある。

ところで、一般に電子写真に用いられる従来の

乾式現像剤は攪拌時において、キャリアー粒子とトナー粒子間及び現像膜の機械部分間での繰り返し、接触、衝突によって生ずる攪拌抵抗によりトナー粒子の一部がキャリアー粒子の表面に付着して膜を形成する性質がある。このような事態になるとキャリアー粒子表面にトナー材（トナー粒子）の膜が徐々に蓄積され、キャリアー粒子とトナー粒子との間の摩擦帯電がトナー材同士の摩擦帯電に変わってしまい、現像剤全体の摩擦帯電特性が劣化し、ひいてはコピー画像の地肌部にトナー粒子が多数付着するという所謂地汚れ現象が生じ、コピー画質が低下することになる。

このようにキャリアー粒子表面でのトナー材付着による膜形成は結果的に現像剤の寿命を低下させる事になる。これを防止するためキャリアー粒子にはトナー粒子に対し適当な帯電量を与える物質を選択すると共に、トナー材の付着による膜形成が防止出来る表面特性を有することが必要である。更にキャリアー粒子へのトナー材の付着による膜形成は現像混合時における攪拌抵抗が大き

く関与しており、攪拌抵抗が大きくなるとキャリアー粒子とトナー粒子の接触圧が増加し、キャリアー粒子へのトナー付着が起り易くなるため攪拌抵抗を低下させることが必要となる。

攪拌抵抗に影響を与えるキャリアー粒子の因子としては、比重、粒子形状及び粒度が挙げられる。即ち、キャリアー粒子の比重が大きくなると攪拌抵抗が増加し、又キャリアー形状が球形に近づく程キャリアーの流動性が良く攪拌抵抗は、減少する。又、キャリアー粒度が細かくなると、流動性が低下し攪拌抵抗は増加する。

従来、キャリアー粒子としては不定形あるいは球形の鉄粉またはこれらに樹脂をコーティングしたものが用いられているが現像剤の寿命を満足するに至っていない。その理由としては、鉄粉キャリアーは比重が大きく現像剤攪拌時の攪拌抵抗が大きいことが挙げられる。

キャリアー粒子として使用される鉄粉の比重は、一般に形状因子を含めて見掛け比重で判定され、その値は2.5～4.5 g/ccであり、形状が不定形

から球形に近づく程見掛け比重は増加する。上述の如く攪拌抵抗を低下させるためには、キャリアーの比重を小さくし更に形状を球形に近づけることが好ましいが、鉄粉の場合、形状を球形に近づけると流動性が向上するが逆に見掛け比重が増加するために全体的には攪拌抵抗はあまり改良されない。又、鉄粉の形状を不定形にして見掛け比重を小さくすると流動性が低下し全体的には攪拌抵抗はあまり改良されない。

更に、キャリアー粒子表面へのトナー粒子の付着を防止するために鉄粉に樹脂をコーティングした場合、トナー材の付着は防止出来ても樹脂自体がコア材である鉄粉との密着性が充分でない上に摩擦及び衝撃に対し弱い等の機械的強度も不足している。またコア材が鉄粉であるが故に比重が大きく攪拌抵抗が大きいため長時間使用に耐えられない欠点を有している。

本発明は、かかる欠点を解消した電子写真用キャリアーを提供するものである。

即ち、本発明の電子写真用キャリアーは、微細

なマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子を球形に造粒せしめた、球形マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子をコア材としてその表面に樹脂でコーティングした軽量の球形コーティングキャリアーであり、従来の鉄粉キャリアーを使用した場合に比較して現像剤寿命の著しく向上した新規な2成分磁気ブラシ現像用キャリアーである。更に本発明のキャリアーは従来の鉄粉キャリアーを使用した場合に比較してコピー画像の緻密性が向上した高品位のコピー画像を提供することが出来るキャリアーである。

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は比重が約5 g/ccの磁性鉄酸化物であり、金属鉄の比重 (7.6 g/cc) の約3分の2である。

本発明に係る球形マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子の造粒に用いられる微細なマグネタイト粒子は、粒子径が5  $\mu$  以下、純度95%以上のものが望ましく、これを球形、好ましくは粒子径20～100  $\mu$  に造粒することにより、球形鉄粉（見掛け比重約4.5 g/cc）より軽い見掛け比重2.0～2.5の流動性良好な本発明に係る球形マグネタイトと

する。

この結果、現像剤攪拌時の攪拌抵抗は従来の鉄粉キャリアーに較べて大巾に低下する。更に本発明において2成分磁気ブラシ現像用キャリアーに適したキャリアー抵抗を与えさらにキャリアー表面へのトナー付着をより完全に防止するために該粒子をコア材として樹脂をコーティングすることにより従来の鉄粉キャリアーに較べ飛躍的に寿命の向上した高品位のコピー画質を示すキャリアーが得られる。

前述の如く、コーティングに用いる樹脂は鉄粉のような攪拌抵抗の大きなキャリアーにコーティングした場合、長時間使用出来る程の機械強度を有していないが、本発明に用いる軽量の球形キャリアーにコーティングした場合、軽量で流動性が極めて良好であることから攪拌抵抗が大巾に減少するため攪拌による樹脂皮膜の破壊が大巾に減少し、従来の樹脂でも耐久性が向上するのである。

本発明のキャリアー粒子の好ましい製造方法は次の通りであるが、必ずしもこれに限定されるも

のではない。

即ち、予め微細化したマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) をボールミルあるいはアトライター等により固形分濃度が4.0~7.0%で適当な溶媒中で攪拌混合した後、マグネタイトスラリーをスプレードライヤーにより噴霧乾燥して20~100 $\mu$ の球形粒子とする。この範囲を外れると流動性の面での適合性に若干欠ける。次いでこの球形化粒子を電気炉等により窒素雰囲気中で1000℃以上の温度で熱処理し、充分な機械的強度を有するものとした後、公知の方法で該粒子の表面に樹脂コーティングを行うことにより本発明のキャリアー粒子を得る。また本発明においてマグネタイトスラリーを得る時必要に応じ適当な分散剤、バインダー等を添加してもよい。

本発明の粒子表面にコーティングする樹脂は、トナーに対して適当な帯電特性を示す樹脂であればよいが、粒子表面との密着性が良いことが好ましい。本発明に用いられるコーティング用樹脂としては、ポリオレフィンを含む熱可塑性樹脂、例

えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、及びクロロスルホン化ポリエチレン；ポリビニル及びポリビニリデン、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル—酢酸ビニルポリマー、スチレン—アクリルコポリマー、シリコン樹脂；フロロカーボン例えばポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニル、フッ化ポリビニルデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリアミド樹脂；ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート；ポリウレタン；ポリカーボネート；アミノ樹脂例えば尿素—ホルムアルデヒド；エポキシ樹脂等が挙げられる。特に好ましいのはアクリル系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂である。

粒子に対するコーティング量は、少なくとも粒子表面に、連続した皮膜を形成する量があればよ

いが、一般的には0.04~4重量%、好ましくは0.05~3重量%が良い。

本発明によるキャリアー粒子と併用されるトナーは、特に制限はなく、天然樹脂、天然及び合成樹脂を組み合わせた改良材を含む広範囲の材料に周知の各種染料、顔料を分散せしめて製造されたものが挙げられる。

又、本発明のキャリアーを使用した現像剤は、公知のセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウムあるいはポリビニルカルバゾール等を光電導体とする光電導性感光体上に形成された静電荷像、又は感光性をもたない静電記録シート上に形成された静電荷像の何れであっても適用することが出来るものである。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

湿式法マグネタイト（平均粒子径0.6 $\mu$ 、形状：立方状）15Kgとポリビニルアルコール（日本合成製、GH17）150gを含む水溶液22Kg

をアトライターにて8時間分散混合せしめてマグネタイトのポリビニル水溶液スラリーを調製した。

上記スラリーをスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、 $20 \sim 40 \mu$ の球形粒子を得た（見掛け比重2.2）。次いでこの球形粒子を窒素雰囲気下で約 $1200^{\circ}\text{C}$ の温度で約2時間焼結した後、冷却する。

得られた焼結粒子10Kgに対しアクリル樹脂（三菱レーヨン製、BR83）のメチルエチルケトン溶液（樹脂分4%）2.5Kgをスプレーコートし本発明のキャリアーを得た。

上記樹脂コートキャリアーを市販の磁気ブラシ現像用トナー（東芝製、BD4511用トナー）と攪拌混合して現像剤を調製し、セレン感光体上の静電潜像を現像したところ鮮明な画像が得られ、12万回の現像後でも画質に大きな変化は見られなかった。

#### 実施例2

湿式法マグネタイト（平均粒子径 $0.6 \mu$ 、形状：立方状）15Kgとポリビニルアルコール（日本

合成製、CH17）150gを含む水溶液6Kgをアトライターにて8時間分散混合せしめてマグネタイトのポリビニル水溶液スラリーを調製した。

上記スラリーをスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、 $40 \sim 100 \mu$ の球形粒子を得た（見掛け比重2.1）。次いでこの球形粒子を窒素雰囲気下で約 $1200^{\circ}\text{C}$ の温度で約2時間焼結した後、冷却する。

得られた焼結粒子10Kgに対しアクリル樹脂（三菱レーヨン製、ER83）のメチルエチルケトン溶液（樹脂分4%）2.5Kgをスプレーコートし本発明のキャリアーを得た。

上記樹脂コートキャリアーを市販の磁気ブラシ現像用トナー（東芝製、BD4511用トナー）と攪拌混合して現像剤を調製し、セレン感光体上の静電潜像を現像したところ鮮明な画像が得られ、12万回の現像後でも画質に大きな変化は見られなかった。

#### 実施例3

実施例1で得た焼結球形粒子10Kgにシリコー

ン樹脂（信越化学製、KR280）のトルエン溶液（樹脂分4%）2.5Kgをスプレーコートし本発明のキャリアーを得た。

上記樹脂コートキャリアーを市販の磁気ブラシ現像用トナー（Xerox製、2830）と攪拌混合して現像剤を調製し、セレン感光体上の静電潜像を現像したところ鮮明な画像が得られ、12万回の現像後でも画質に大きな変化は見られなかった。

#### 実施例4

実施例1で得た焼結球形粒子10Kgにフッ素樹脂（デュボン製、テフロンS954-101）のメチルエチルケトン溶液（樹脂分4%）1Kgをスプレーコートし本発明のキャリアーを得た。

上記樹脂コートキャリアーを市販の磁気ブラシ現像用トナー（シャープ製、SF750）と攪拌混合して現像剤を調製し、有機感光体上の静電潜像を現像したところ鮮明な画像が得られ、9万回の現像後でも画質に大きな変化は見られなかった。

#### 比較例1

$20 \sim 40 \mu$ の球形鉄粉（見掛け比重4.5）5

Kgにアクリル樹脂（三菱レーヨン製、BR83）のメチルエチルケトン溶液（樹脂分4%）1.25Kgをスプレーコートした後、市販の磁気ブラシ現像用トナー（東芝製、BD4511用トナー）と攪拌混合して現像剤を調製し、セレン感光体上の静電潜像を現像したところ、初期は鮮明な画像が得られたが、4万回の現像後で画像濃度が低くかぶりの多い不鮮明な画像となった。

#### 比較例2

$20 \sim 40 \mu$ の不定形鉄粉（見掛け比重2.8）5Kgにアクリル樹脂（三菱レーヨン製、BR83）のメチルエチルケトン溶液（樹脂分4%）1.25Kgをスプレーコートした後、市販の磁気ブラシ現像用トナー（東芝製、BD4511用トナー）と攪拌混合して現像剤を調製し、セレン感光体上の静電潜像を現像したところ、多少スジ目のアルコール画像が得られ、6万回の現像後で画像濃度が低くかぶりの多い不鮮明な画像となった。

特許山願人 関東電化工業株式会社  
代理人 弁理士 羽 島 修

手 続 補 正 書

昭和58年7月31日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭58-103379号

2. 発明の名称

電子写真用キャリアー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

関東電化工業株式会社

4. 代 理 人

東京都港区赤坂九丁目6番29号

パシフィック乃木坂601号

〒107 寓03(479)2531

(7653) 弁理士 羽 島 修

5. 補正命令の日付

自発補正(出願日から1年3ヶ月以内の補正)

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び特許状

発明の詳細な説明の欄。

58.7.8

山崎第二郎  
久保

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の欄を別紙添付の通り補正。

(2) 第11頁4～5行の「(見掛け比重2.2)」を削除。

(3) 第11頁7行の「冷却する」の次に「(粒子の見掛け比重2.2)」を加入。

(4) 第12頁5～6行の「(見掛け比重2.1)」を削除。

(5) 第12頁8行の「冷却する」の次に「(粒子の見掛け比重2.1)」を加入。

(6) 第13頁5行の「2830」を「2830用トナー」と補正。

(7) 第13頁15の「SF750」を「SF750用トナー」と補正。

(8) 第14頁16～17行の「アルコール」を「ある」と補正。

以上

2. 特許請求の範囲

(1) コア材が球形マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )粒子からなり該球形マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )粒子が樹脂被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリアー。

(2) 球形マグネタイト粒子が直径20～100μmのものである特許請求の範囲第(1)項記載の電子写真用キャリアー。

(3) 球形マグネタイト粒子が微細マグネタイトを造粒し、しかる後1000℃以上で焼成して造られたものである特許請求の範囲第(1)項記載の電子写真用キャリアー。